アルカンチオール自己組織化単分子膜の 電子状態と励起電子ダイナミクス[†]

江口豊明^{1,2}・中谷真人^{1,2}・渋谷昌弘^{1,2}・平田直之^{1,2}・中嶋 敦^{1,2}

¹(独) 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (ERATO) ☎ 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1
中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト

²慶應義塾大学理工学部 ☎ 223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

(2014 年 3 月 15 日受付; 2014 年 5 月 19 日掲載決定)

Electronic States and Excited Electron Dynamics for Alkanethiolate SAM

Toyoaki EGUCHI^{1,2}, Masato NAKAYA^{1,2}, Masahiro SHIBUTA^{1,2}, Naoyuki HIRATA^{1,2} and Atsushi NAKAJIMA^{1,2}

¹NAKAJIMA Designer Nanocluster Assembly Project, Exploratory Research for Advanced Technology (ERATO),
Japan Science and Technology Agency, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213-0012

²Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

(Received March 15, 2014; Accepted May 19, 2014)

The electronic structures of alkanethiolate self-assembled monolayers (SAMs) associated with their molecular-scale geometry have been evaluated by combining two types of scanning tunneling spectroscopy (STS): current-voltage (I/V) and distance-voltage (z/V) spectroscopy. In the STS spectra, in addition to electronic states originating from alkyl-chain and SAM/Au interface, an image potential state (IPS) formed in a vacuum gap is clearly observed. The result is well consistent with our two-photon photoemission spectroscopy (2PPES) measurements. Furthermore, by using time- and angle-resolved 2PPES, we found that the electron excited into IPS is highly separated from the Au substrate and has an extremely long lifetime of the order of 100 ps owing to the excellent insulating property of SAM. The lifetime can be prolonged by increasing the length of alkyl chain and by lowering the substrate temperature, which indicates that the degree of electron separation can be precisely controlled by designing the molecular layer.

KEYWORDS: self-assembled monolayer, alkanethiol, electronic state, image potential state, excited electron dynamics

1. はじめに

チオール化合物による自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) は、高い配向性をもつ良質な分子層として固体表面上に簡易に形成でき、末端官能基の導入により表面の物理的・化学的性質の設計・制御が可能であることから、分子デバイスやナノリソグラフィ、燃料電池など多方面への応用が期待され、様々な分野で広く研究されている¹⁻⁴⁾。たとえば、我々のグループでは、SAM が、気相中で合成した有機金属ナノク

ラスターを、その性質を保持したまま表面に担持かつ単離する基板として有用であることを見いだしている^{5,6)}。こうした SAM の機能性を制御するためには、その幾何構造・電子状態を原子レベルで明らかにするだけでなく、電荷の注入・蓄積における電子ダイナミクスに関する理解が不可欠である。

n -アルカンチオール分子 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$, C_n) は最も基本的な分子構造を有するチオール化合物であり、 C_n -SAM の電子的性質を分子スケールで理解することは、チオール系 SAM の基礎および応用研究において本質的な課題である。Au(111)基板上に形成した C_n -SAM は、分子密度や基板温度に依存して様々な相を呈し、それと共に膜の電子構造や基板との相互作用も変化する。

[†] 第 33 回表面科学学術講演会 (2013 年 11 月 26 日~28 日) にて発表

E-mail: eggy@ncassembly.jst.go.jp

しかし、その幾何構造の詳細については統一的理解が得られておらず、活発な議論が続いている⁴⁾。また、 C_n 分子は最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) のエネルギー差が大きい ($\Delta E = 8 \sim 10$ eV) 絶縁体であるため^{7,8)}、 C_n -SAM は単分子膜の電荷分離層としての利用が期待されるが、光電子分光で大きな HOMO-LUMO ギャップが観測される^{9,10)} こととは対照的に、電気伝導測定から見積もられる C_n -SAM/Au 界面の電荷注入障壁は著しく小さく^{11~13)}、その由来が問題となっている。

こうした背景の下、著者らは、走査トンネル顕微鏡/分光法 (scanning tunneling microscopy/spectroscopy, STM/STS) を用いて Au(111) 基板上に作製した C8-SAM の電子状態を幾何構造と分子スケールで対応づけつつ詳細に調べるとともに、アルキル鎖長の異なる C_n -SAM ($n = 8 \sim 22$) の電子状態を二光子光電子分光法 (two-photon photoemission spectroscopy, 2PPES) を用いて調べ、フェルミ準位 (E_F) 近傍に SAM/Au 界面に由来する準位が存在することを実験的に明らかにした^{14,15)}。さらに、本系における励起電子のダイナミクスを 2PPES の時間分解測定により調べ、 C_n -SAM が、金属基板上における光誘起電荷分離層として優れた特性を有することを見いだした¹⁶⁾。本稿では、それらの結果について紹介する。

2. 実 験

C_n -SAM は、あらかじめ超高真空中でスパッタ・アニール処理により清浄化した Au(111) 単結晶基板を、大気中・室温条件下で、ピラニア溶液 (濃硫酸: 過酸化水素水 = 3:1) に 20 分間浸漬した後、 C_n のエタノール溶液に 20 時間浸すことで作製した。作製した試料は、速やかに STM もしくは 2PPES を備えた超高真空装置 (到達真空度 $< 1 \times 10^{-8}$ Pa) に導入し、測定を行った。 C_n -SAM には多くの相が存在することが知られているが、基本的に、成長初期過程において分子が基板表面に対して平行に寝た “lying-down” 相をとり、表面分子密度が高くなると分子が基板表面に対して徐々に立ち上がり、六方最密に配列した “standing-up” 相の単分子膜が形成される。これら二種類の相は、浸漬溶液のチオール濃度を制御することで作り分けた。

STM/STS 測定は、すべて化学研磨にて作製したタングステン探針を用いて室温で行った。2PPES 測定では、チタンサファイアレーザーの第三高調波 (76 MHz, $h\nu = 4.04 \sim 4.89$ eV) を光源として使い、二光子過程により放出された光電子を半球型エネルギー分析器で検出した。また、適当な遅延時間をもたせた基本波あるいは第

二高調波を重ねて入射することで励起電子状態の時間発展を追跡した。

3. 結果 と 考 察

3.1 走査トンネル顕微鏡/分光法による構造・電子状態評価

Fig. 1 (a), (b) は、それぞれチオール濃度 1.0 mM, 12.5 mM の溶液に浸漬して作製した C8-SAM の STM 像である。Fig. 1 (a) では、 $\langle 112 \rangle$ 方向に沿ったストライプ構造が観察される。それぞれのストライプは $\sqrt{3}a_0$ (0.499 nm, a_0 は Au(111) 理想表面の単位胞長さ) で配列した輝点で構成されており (Fig. 1 (a) 挿入図), “lying-down” 相が形成されていることがわかる。ストライプの間隔は局所的に異なるが、いずれの構造でも二つの C_n 分子が S-Au-S 複合体を形成すると考えられている⁴⁾。一方、Fig. 1 (b) の表面は、大きさ 10~20 nm 程度のドメインで構成されており、それぞれのドメインでは六方格子状に配列した輝点が観察される。この輝点配列は、Au(111) 表面に対して $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ないしは $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ の周期構造をとっており (Fig. 1 (b) 挿入図), C_n 分子が稠密に配列した “standing-up” 相に対応する。いずれの表面でも不純物などによる大きな構造の乱れはほとんど見られず、大気中処理であっても、十分に均質、平坦かつ清浄な SAM が作製できていることが確認された。

SAM の表面構造は、超高真空中で基板に適切な加熱処理を施し、表面から吸着分子を脱離させることで、さらに精密な制御が可能である。Fig. 2 (a)~(d) に、加熱に伴う “standing-up” 相の C8-SAM (C8 “standing-up”-

Fig. 1. (color online). STM image of as-prepared C8-SAM with (a) “lying-down” ($V_{\text{tip}} = +1.7$ V, $I_t = 10$ pA) and (b) “standing-up” phase ($V_{\text{tip}} = +2.0$ V, $I_t = 5$ pA) formed in a solution. Insets show high-resolution images for respective surfaces: (a) $V_{\text{tip}} = +1.2$ V, $I_t = 5$ pA and (b) $V_{\text{tip}} = +2.0$ V, $I_t = 10$ pA.

SAM) の表面構造変化を示す。Fig. 1 (b) に示したように、作製後の表面にはドメイン境界やエッチピット (Au 単原子層が取り除かれたくぼみ) などの欠陥が多数存在しているが、343 K で加熱すると、これらの表面欠陥が減少し、数百 nm にわたる “standing-up” 相の広い均質なドメインが形成される (Fig. 2 (a))。その後、加熱温度を上昇させるにつれて、表面から吸着分子が脱離し、低分子密度の “lying-down” 相を経て “lattice-gas” 相へと変化する (Fig. 2 (b), (c))。 “lattice-gas” 相では、吸着分子は表面上を高速で拡散しているため、STM 像中に明確な周期構造は見られない。さらに高温 (823 K) で加熱すると、すべての吸着分子が脱離し、基板の Au (111) 表面に特有な $\sqrt{3} \times 22$ 再構成構造が観察されるようになる (Fig. 2 (d))。

このように SAM の表面構造を精緻に制御した上で、それらの表面の電子状態を STS により調べた。それぞれの表面上で測定したトンネル電流 (I_t) の探針電圧 (V_{ip}) 依存性を、Fig. 2 (a) ~ (d) の下部に示す。この測定において、正 (負) の探針電圧では、試料表面の占有 (非占有) 状態を反映したスペクトルが得られる。

Fig. 2. (color online). (top) Schematic models and (middle) STM images after annealing C8 “standing-up”-SAM in UHV at (a) 343 K, (b) 393 K, (c) 423 K and (d) 823 K, respectively. Imaging conditions are (a) - (c) $V_{ip} = -1.0$ V, $I_t = 5$ pA and (d) $V_{ip} = -1.0$ V, $I_t = 2$ pA. (bottom) Electronic states evaluated by I - V spectroscopy for respective surfaces. The set points of the I - V measurements are (a) $V_{ip} = +1.0$ V, $I_t = 50$ pA, (b) $V_{ip} = +1.0$ V, $I_t = 200$ pA, (c) $V_{ip} = +1.2$ V, $I_t = 20$ pA, and (d) $V_{ip} = -1.0$ V, $I_t = 50$ pA.

Fig. 2 (a), (b) に示すように, “standing-up” 相と “lying-down” 相のいずれにおいても, +1.3 V および -1.4 V 付近に明瞭なピークが観察される。これらのピークは、基板である Au (111) 表面上では観察されず (Fig. 2 (d)), SAM に由来した占有および非占有準位である。Fig. 2 (b) の +2.0 V 付近に観察されるピークは、その出現が再現性に乏しいことから、たとえば、探針先端の状態などに由来するものであると考えられる。+1.3 V および -1.4 V 付近の準位は、Fig. 2 (c) に示すように、表面上に分子が存在している場合であっても “lattice-gas” 相では観察されないことから、分子本体ではなく、SAM と Au 基板の界面に安定に形成されている化学結合に由来するものであるといえる。このことは、Cn 分子が広い HOMO-LUMO ギャップ (8~10 eV)^{7,8)} をもつことと矛盾しない。また、これらの準位のエネルギー位置は、電気伝導測定から見積もられる SAM/Au 界面での電荷注入障壁の大きさ (1.3~2.7 eV)^{14~16)} と良く一致し、これらが電荷注入のチャネルになっていると考えられる。また、Fig. 2 (a), (b) のいずれにおいても、占有準位由来のピーク強度は非占有準位由来のそれに比べ大きい傾向が見られ、理論計算によるシミュレーション結果¹⁷⁾ と良く一致する。なお、本実験では STS スペクトルに有意な場所依存性は見られなかった (Fig. 2 に示したスペクトルは、異なる場所で得た 300 程のスペクトルを平均化したものである)。Fig. 2 (a), (b) 中のピークも測定位置に依らず常に観測され、SAM/Au 界面由来の準位は面内において空間的な広がりをもっている可能性が示唆される。

Cn 分子のアルキル鎖などに由来する電子状態を観測するためには、より高いバイアス電圧領域で STS 測定を行う必要がある。しかしながら、探針-試料間距離を固定しトンネル電流の電圧依存性を調べる一般的な I - V 測定では、高電圧領域で探針直下の電界強度および電流密度が大きくなるため、有機分子材料などでは試料改質を引き起こし、安定した測定が困難である。この問題を回避するために、今回は、トンネル電流を一定に保ちつつ探針-試料間距離 (z) の変化を調べる z - V 測定を併用した。**Fig. 3** は、C8 “standing-up”-SAM の E_F 近傍 ± 6 eV の広いエネルギー領域に渡って測定した dz/dV スペクトルである。+4.3 V および +2.9 V 付近のピークは、理論計算^{17~19)} との比較から、アルキル鎖に非局在化した占有準位に帰属される。 -4.5 V 付近の非占有状態に現れるピークは、占有状態のピークに比べ強度が著しく大きいことから、SAM に由来する準位ではなく、探針により近い表面近傍の真空中に形成された束縛状態、いわゆる鏡像準位 (image potential state, IPS) であると考えら

Fig. 3. (color online). Electronic states of C8 “standing-up”-SAM evaluated by z -V spectroscopy. The tunneling current was kept to constant values of $I_t = 5$ pA and 2 pA for positive and negative V_{tip} , respectively. (left inset) dz/dV spectra of the SAM taken with $I_t = 50$ pA (upper) and 2 pA (lower). (right inset) Schematics of image potential states formed on a conductive surface under electric fields induced by STM tip.

れる。IPS は、真空準位に収束するリドベルグ系列をなすが、STS 測定においては探針下に生じる電界の影響により、エネルギー間隔が広がって観測される (Fig. 3 右挿入図)。このピークは、測定時の設定電流を増やし電界強度を大きくすると、高エネルギー側にシフトする (Fig. 3 左挿入図) ことから、IPS に由来するものであることがわかる。同様の測定を “lying-down” 相と “lattice-gas” 相で行ったところ、IPS はそれぞれ -4.6 V, -4.9 V 付近に観測された¹⁴⁾。これは、分子密度の低下に伴う表面仕事関数の増加を反映していると考えられ、IPS が真空準位を基準に形成されることと良く対応する。

3.2 二光子光電子分光法による電子状態評価

次に、 C_n -SAM の電子状態を、アルキル鎖長を変えつつ ($n = 8 \sim 22$)、2PPES により調べた。2PPES では、始状態となる占有準位と中間状態となる非占有準位を同時に観測できる。さらに、光子エネルギー $h\nu$ を変えると、始状態から放出される電子の運動エネルギーは光子エネルギー差の二倍 ($2\Delta h\nu$) 変化するのに対し、中間状態からのそれは $\Delta h\nu$ となるため、それぞれ区別することが可能である。Fig. 4 (a) に、Au(111) 清浄表面、C8-SAM の “lying-down” 相および C12-, C18-, C22-SAM の “standing-up” 相から得た 2PPES スペクトルを示す。横軸は、 E_F を基準とした光電子の運動エネルギーから二光子分のエネルギー ($2h\nu$) を差し引いた始状態エネルギーで表している。いずれの鎖長、相でも、SAM の形成により状態 A, B, C が新たに観測された。光子エネルギー依存性から、状態 B は $E_F - 2.83$ eV に位置する占有準位に帰属でき、一方、A と C は非占有準位であり、それぞれ、始状態エネルギーに $h\nu$ を加えた $E_F + 1.23$ eV, $E_F + 3.68$ eV に位置する。これら SAM 由

Fig. 4. (color online). (a) 2PPE spectra for the Au(111) clean surface, “lying-down” (LD) phase of C8-SAM and “standing-up” (SU) phase of C12-, C18-, and C22-SAMs measured with p -polarized light ($h\nu = 4.43$ eV) at 90 K. The horizontal axis indicates the initial energy related to E_F . The high initial energy region of each spectrum is magnified several times. (b) The energy diagram of a C8 “standing-up”-SAM/Au(111) determined from the 2PPES measurements.

来の準位に加え、C8 “lying-down”-SAM では、 $E_F + 4.04$ eV に位置する IPS 由来のピークも明瞭に観測される。Fig. 4 では “standing-up” 相の IPS を確認することは困難であるが、後述するように、測定条件を変えると “standing-up” 相でも IPS が明瞭に観測される。

2PPES 測定により求められた C8 “standing-up”-SAM のエネルギー準位図を Fig. 4 (b) に示す。Fig. 2 (a) および Fig. 3 に示した STS の結果と比較すると、エネルギー位置の対応から、状態 A, B は、それぞれ、SAM/Au 界面に由来する非占有準位、アルキル鎖に非局在化した非占有準位に帰属される。状態 C は、2PPES スペクトルの偏光依存性、光電子放出角依存性および温度依存性から、SAM/Au 界面結合に由来する非占有準位に帰属される¹⁵⁾。この準位は先の STS 測定では観測されていないが、埋もれた界面に局在した準位であるためトンネル電流への寄与が小さく、 I - V 測定に比べ感度の劣る z - V 測定では検出されなかったものと考えられる。逆に、2PPES では、STS に見られた $E_F - 1.3$ eV, $E_F - 4.3$ eV 付近の占有準位 (Fig. 4 (b) 点線) が観測されていない。これまでのところ、その理由は明らかとなっておらず、本系における電子励起過程に関する理論面からのアプローチが強く望まれる。

3.3 C_n -SAM 上での光誘起電荷分離の観測と制御

このように STS と 2PPES による電子状態測定から

Fig. 5. (color online). Time evolution of the intensities of first ($i=1$) and second ($i=2$) IPSs for (a) a “lying-down” phase of C8-SAM and (b) “standing-up” phase of C12-SAM measured by time-resolved 2PPES at 90 K. Photon energies were $h\nu_{\text{pump}} = 4.23$ eV and $h\nu_{\text{probe}} = 1.41$ eV. The inset in (b) shows a magnified trace for delay times < 3 ps. The dashed line represents the coherent 2PPE component. The 2PPE trace is fitted by the sum of the coherent 2PPE component and the electron population in the unoccupied state $P(\Delta t)$, which is described by the simple rate equation shown in (b).

も、 E_F 近傍に存在するのは界面に由来した準位であり、Cn-SAM 自身は大きなエネルギーギャップをもち、本質的に絶縁体であることがわかる。こうした絶縁性有機薄膜を介した電荷の注入・蓄積機構を明らかにするために、Cn-SAM における励起電子のダイナミクスを 2PPES による時間分解測定を行い追跡した。

Fig. 5 は、C8-SAM 上の IPS の強度を、励起光と検出光の間の遅延時間 (Δt) を変化させて測定したものである。C8 “lying-down”-SAM では二つの IPS ($i=1, 2$) が観測され、一次の指数減衰を仮定した場合の励起電子の緩和時定数 τ_d は、それぞれ 30 fs, 47 fs と見積もられた (Fig. 5 (a))。これは IPS に励起された電子が速やかに金属基板へと緩和していることを意味している。一方、“standing-up” 相上の IPS は、これとはまったく異なった時間変化を示す (Fig. 5 (b))。C8 “standing-up”-SAM の IPS 強度は、励起直後 ($\Delta t=0$) では非常に弱い、遅延時間が大きくなるにつれて強度を増し、 $\Delta t=4$ ps 付近で最大値をとる。その後、時間と共に緩やかに減衰するが、励起後 100 ps 経っても十分な強度をもって観測され、その τ_d は 49 ps と “lying-down” 相に比べ約千倍も長い寿命をもつ。これは過去に報告されている金属基板上に形成された分子薄膜のそれと比較して二～三桁も長い値であり、光誘起電荷分離状態をピコ秒の時間スケールで実現できていることを意味している。その理由について、以下で考察する。

このような特異な振る舞いを示す “standing-up” 相の IPS における電子の励起・緩和機構をより詳細に調べるために、角度分解 2PPES 測定を、時間分解測定と併せ

Fig. 6. (color online). Angle-resolved 2PPE image ($h\nu_{\text{pump}} = 4.23$ eV, $h\nu_{\text{probe}} = 2.82$ eV) of a C12 “standing-up”-SAM taken at delay times of (a) 0.27 ps and (b) 10 ps. Schematic views of electron dynamics excited in image potential states formed on the C12-SAM/Au(111) surface, which are represented in (c) k -space and (d) real-space. The gray-shaded area in (c) represents the surface-projected bulk band structure for Au (111).

て行った。**Fig. 6** は C12 “standing-up”-SAM 上に形成された IPS を観測した角度分解 2PPE スペクトルである。励起直後 ($\Delta t=0.27$ ps) には放物線状のエネルギー分散をもった状態が観測されており (Fig. 6 (a))、IPS の電子が表面平行方向に非局在化し自由電子的に振る舞うことと良く対応している。励起電子は、時間が経過するにつれて IPS バンドの底 (光電子放出角 $\theta=0^\circ$) 付近に集まり、数十 ps 経った後でも IPS 内に留まる様子が観測されている (Fig. 6 (b))。これは、金属基板から IPS に励起された電子が、バンド内遷移で安定化しつつ、緩やかに金属基板へと緩和していることを意味している (Fig. 6 (c))。Fig. 5 (b) では、この過程の $\theta=0^\circ$ 付近の変化のみを測定しているため、励起後に一旦強度が増加している。IPS は表面外部の真空中に形成されるため、その波動関数は、SAM を介して金属基板と空間的に隔てられている (Fig. 6 (d))。一般に、励起電子の緩和は表面欠陥などが存在すると促進されるが、Cn-SAM が緻密で高い秩序性を有するため良好な電気絶縁層として作用し、IPS 中の励起電子の金属基板への緩和を著しく抑制したため、数十ピコ秒オーダーで励起状態を保つことができたものと考えられる。

IPS に励起された電子の寿命は、アルキル鎖長や基板温度を変えることで精密に制御することが可能である。

Fig. 7. (color online). Chain length dependence of the decay times at RT (squares) and 90 K (circles) to evaluate the tunneling decay parameter, β .

Fig. 7 に、励起電子寿命のアルキル鎖長および温度依存性を示す。アルキル鎖が長くなるにつれて寿命が指数関数的に増加しており、IPS から基板への電子緩和が SAM を介した電子トンネリングによるものであることがわかる。また、低温で寿命が延びることから、SAM の構造ゆらぎやフォノンを介した熱緩和の寄与も含まれていると考えられる。寿命の膜厚依存性から、 C_n -SAM の電気伝導性を表す指標となる減衰定数 (β) を求めることができ、90 K と室温においてそれぞれ 0.97 nm^{-1} 、 1.3 nm^{-1} と見積もられた。この値は、STM やナノギャップ電極などを用いたコンダクタンス測定で報告されている値 ($\sim 10 \text{ nm}^{-1}$)^{20~22)} よりも小さく、電子がより遠くまでトンネルできることを示している。この違いは、通常のコンダクタンス測定が印加電圧ゼロ、すなわち $E_F = 0$ 付近で行われるのに対し、本研究で見積もられているのは、IPS のエネルギー位置、すなわち $E_F + 3.78 \text{ eV}$ の高いエネルギーをもった電子を用いた測定値であることに起因すると考えられる。

4. ま と め

Au(111) 表面上に形成された C_n -SAM の電子状態を、電流-電圧 (I - V) と距離-電圧 (z - V) の二種類の STS 測定を組み合わせることで、 $E_F \pm 6 \text{ eV}$ という広いエネルギー領域で幾何構造と対応づけて分子スケールで評価し、さらに、本系への光照射に伴う電子励起・緩和に関する一連の機構を時間分解・角度分解 2PPES 測定を駆使して調べた。これにより、 C_n -SAM/Au 界面における電荷注入障壁の起源を明らかにするとともに、 C_n -SAM が優れた電荷分離層と機能することを実証した。これらの結果は、チオール化合物 SAM の物性の解明・制御における重要な基礎的知見であることに加え、電子線や紫外線などで損傷を受けやすく測定が困難とされる他の有機分子薄膜の物性評価に向けて新しい指針を与えるもの

と考えている。

謝 辞

STM/STS 測定においては慶應義塾大学大学院生 敷島真也氏に、2PPES 測定においては同 松井諒氏に協力頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. Ulman : Chem. Rev. **96**, 1533 (1996).
- 2) F. Schreiber : Prog. Surf. Sci. **65**, 151 (2000).
- 3) J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo and G.M. Whitesides : Chem. Rev. **105**, 1103 (2005).
- 4) P. Maksymovych, O. Voznyy, D.B. Dougherty, D.C. Sorescu and J.T. Yates, Jr. : Prog. Surf. Sci. **85**, 206 (2010).
- 5) M. Mitsui, S. Nagaoka, T. Matsumoto and A. Nakajima : J. Phys. Chem. B **110**, 2968 (2006).
- 6) S. Nagaoka, K. Ikemoto, K. Horiuchi and A. Nakajima : J. Am. Chem. Soc. **133**, 18719 (2011).
- 7) J.K. Tomfohr and O.F. Sankey : Phys. Rev. B **65**, 245105 (2002).
- 8) A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V.B. Engelkes and C.D. Frisbie : Adv. Mater. **15**, 1881 (2003).
- 9) D.M. Alloway, M. Hofmann, D.L. Smith, N.E. Gruhn, A.L. Graham, R. Colorado, Jr., V.H. Wysocki, T.R. Lee, P.A. Lee and N.R. Armstrong : J. Phys. Chem. B **107**, 11690 (2003).
- 10) Y. Qi, O. Yaffe, E. Tirosh, A. Vilan, D. Cahen and A. Kahn : Chem. Phys. Lett. **511**, 344 (2011).
- 11) X.D. Cui, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A. Primak, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris and S.M. Lindsay : Nanotechnology **13**, 5 (2002).
- 12) W.Y. Wang, T. Lee and M.A. Reed : Phys. Rev. B **68**, 035416 (2003).
- 13) V.B. Engelkes, J.M. Beebe and C.D. Frisbie : J. Am. Chem. Soc. **126**, 14287 (2004).
- 14) M. Nakaya, M. Shikishima, M. Shibuta, N. Hirata, T. Eguchi and A. Nakajima : ACS Nano **6**, 8728 (2012).
- 15) N. Hirata, M. Shibuta, R. Matsui and A. Nakajima : J. Phys. Chem. C **116**, 13623 (2012).
- 16) M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, T. Eguchi and A. Nakajima : J. Phys. Chem. Lett. **3**, 981 (2012).
- 17) C. Toher, I. Rungger and S. Sanvito : Phys. Rev. B **79**, 205427 (2009).
- 18) J.M. Seminario and L. Yan : Int. J. Quantum Chem. **102**, 711 (2005).
- 19) Q. Sun and A. Selloni : J. Phys. Chem. A **110**, 11396 (2006).
- 20) L.A. Bumm, J.J. Arnold, T.D. Dunbar, D.L. Allara and P.S. Weiss : J. Phys. Chem. B **103**, 8122 (1999).
- 21) D.J. Wold and C.D. Frisbie : J. Am. Chem. Soc. **123**, 5549 (2001).
- 22) A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V.B. Engelkes and C.D. Frisbie : Adv. Mater. **15**, 1881 (2003).